

明 細 書

フォトレジスト剥離用組成物及び剥離方法

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等の分野を含む各種の分野において用いられるフォトレジスト剥離用組成物及びその剥離用組成物を用いるフォトレジストの剥離方法に関する。さらに詳しくは、半導体基板上又は液晶用ガラス基板上に配線を形成する際に不要となったフォトレジスト残渣を高性能にて除去可能なフォトレジスト剥離用組成物に関する。

背景技術

- [0002] フォトレジストは、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等の製造に典型的に用いられる。フォトレジストを基板上等から剥離する際に、剥離用組成物が用いられる。例えば、半導体素子回路又は付随する電極部の製造は、以下のように行われる。シリコン、ガラス等の基板上にCVDやスパッタ等により形成された金属膜や SiO_2 膜等の絶縁膜上にフォトレジストを均一に塗布し、これを露光、現像処理をしてレジストパターンを形成する。次に、パターン形成されたフォトレジストをマスクとして上記金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングする。その後、不要となったフォトレジスト層を剥離用組成物を用いて剥離・除去する。これらの操作を繰り返すことにより上記回路または電極部の形成が行われる。ここで上記金属膜としては、アルミニウム(Al)、アルミニウム-シリコン-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金;チタン(Ti)、チタンナイトライド(TiN)等のチタン合金;a-Si、p-Si等のシリコン等が用いられ、これらは単層または複数層にて基板上に形成される。
- [0003] 従来、フォトレジストの剥離には、有機アミン、無機アルカリ、有機酸、無機酸などの化合物を単独もしくは2種以上組合せて有機溶剤あるいは水に溶解し、必要に応じて、添加物を配合した剥離用組成物が用いられている。例えば、フォトレジスト用剥離液としては、モノエタノールアミン等のアルカノールアミンを成分とするレジスト用剥離液(例えば、特許文献1及び2参照。)、ピリミジノン化合物を成分とするレジスト用剥離液(例えば、特許文献3参照。)、N-ヒドロキシアルキル置換のアミン及び含窒

素複素環式ヒドロキシ化合物の中から選ばれる少なくとも1種の含窒素有機ヒドロキシ化合物及びピロカテコールを含有してなるフォトレジスト用剥離液(例えば、特許文献4参照。)等が知られている。

[0004] しかしながら、これらの剥離液は、剥離処理後アルコール等の有機溶剤及び／又は水によるリンスが必要であって、有機溶剤でのリンスに続いて水によるリンスを行わなければならない場合には、工程が煩雑になる等の問題がある。またアルコール等の有機溶剤を用いず直接水によるリンスを行う場合には、工程の煩雑さはないものの、リンス時に不溶物が析出し、それが基板に再付着することにより、デバイス性能に影響を及ぼし、歩留まりが悪くなるという問題があった。

[0005] 特許文献1:特開昭62-49355号公報
特許文献2:特開昭63-208043号公報
特許文献3:特開2000-171986号公報
特許文献4:特開平11-258825号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の理由から、本発明は、フォトレジストを高性能で除去することが可能であり、しかも金属配線材料の腐食を良好に防止できるとともに、なおかつ、剥離工程後に水によるリンスを行っても不溶物が析出することがなく、不溶物が再付着することを回避する機能をも兼ね備えたフォトレジスト剥離用組成物、およびこの剥離用組成物を用いたフォトレジストの剥離方法を提供することを目的とする。

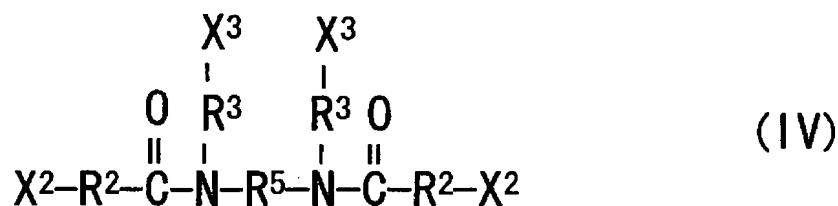
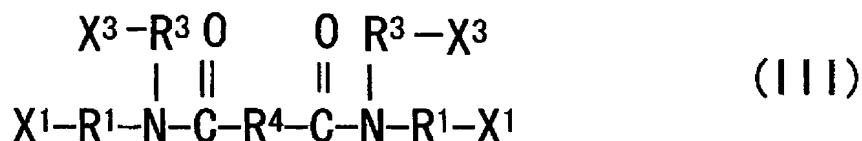
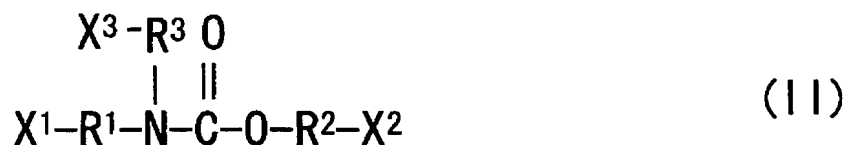
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究し、検討した結果、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノン又はカルボン酸と、1級又は2級の有機アミンとを使用して剥離液とすることにより解決することができることを見出し、この知見を基礎としてさらに検討を重ねて本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明は、下記一般式(I)で表される化合物、下記一般式(II)で表される化合物、下記一般式(III)、及び、下記一般式(IV)で表される化合物からなる群よ

り選択される少なくとも1種の化合物(A)を含有することを特徴とするフォトレジスト剥離用組成物である。

[0009]



[0010] 式(I)～(IV)中、それぞれ、 R^1 及び R^3 は、互いに独立して、直接結合又は分枝鎖を有していてもよい炭素数1～5の2価の炭化水素基を、 R^2 は、分枝鎖を有していてもよい炭素数1～5の2価の炭化水素基を、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、互いに独立して、水素原子、OH基又は炭素数1～5のアルキル基を表す。ただし、各式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも一つはOH基である。式(III)及び(IV)中、複数ある R^1 、 R^2 及び R^3 、複数ある X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。式(III)中、 R^4 は直接結合又は分枝鎖を有していてもよい炭素数1～5の2価の炭化水素基を表す。式(IV)中、 R^5 は2価の有機基を表す。

- [0011] 本発明の一態様において、化合物(A)はエチレンカーボネートと1級又は2級の有機アミンとの反応物、プロピレンカーボネートと1級又は2級の有機アミンとの反応物、γ-ブチロラクトンと1級又は2級の有機アミンとの反応物、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンと1級又は2級の有機アミンとの反応物、及び、1価又は2価のカルボン酸と1級又は2級の有機アミンとの脱水縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。
- [0012] 本発明の組成物は、さらに、有機アミン(B)、水溶性有機溶剤(C)、水(D)又はこれらの2種以上の組み合わせを含有する。
- [0013] 本発明はまた、本発明のフォトレジスト剥離用組成物を用意する工程(1)、及び、剥離すべきフォトレジストを有する被処理物を前記フォトレジスト剥離用組成物に浸漬する工程(2)、を含むことを特徴とするフォトレジストの剥離方法でもある。
- [0014] 本発明のフォトレジストの剥離方法は、さらに、上記工程(1)及び(2)に加えて、前記被処理物を水でリンスする工程を含むことができる。

発明の効果

- [0015] (1)本発明のフォトレジスト剥離用組成物は、上述の構成により、半導体又は液晶用の素子回路等の製造工程における配線形成時にダメージを受けたレジストの除去に用いることにより、金属配線材料を腐食することなくレジスト残渣が高性能にて除去することができる。
- (2)本発明のフォトレジスト剥離用組成物は、上述の構成により、アルミニウム防食効果が高い。
- (3)本発明のフォトレジスト剥離用組成物は、上述の構成により、剥離後の水リンス時に不純物が析出して被処理物である基板などに再付着する、ということがない。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明のフォトレジスト剥離用組成物(以下、単に本発明の組成物ともいう)は、上記一般式(I)で表される化合物、上記一般式(II)で表される化合物、上記一般式(III)、及び、上記一般式(IV)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(A)を含有する。上記式(I)〜(IV)中、それぞれ、 R^1 及び R^3 は、互いに独立して、直接結合又は分枝鎖を有していてもよい炭素数1〜5の2価の炭化水素基で

あり、 R^2 は、分枝鎖を有していてもよい炭素数1〜5の2価の炭化水素基であり、例えば、メチル基又はエチル基等を分枝鎖として有していてもよいメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基等が挙げられる。 X^1 、 X^2 及び X^3 は、互いに独立して、水素原子、OH基又は炭素数1〜5のアルキル基を表す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。ただし、各式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも一つはOH基である。なお、式(III)及び(IV)中、複数ある R^1 、 R^2 及び R^3 、複数ある X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。式(III)中、 R^4 は直接結合又は分枝鎖を有していてもよい炭素数1〜5の2価の炭化水素基であり、上述の基が例示される。式(IV)中、 R^5 は2価の有機基であり、例えば、2価の炭化水素基、 $-R-NX-R-$ で表される基(複数のRは同一又は異なってアルキレン基を表す。Xは水素原子又は炭化水素基である。)、 $-R-NX-R-NX-R-$ で表される基(複数のRは同一又は異なってアルキレン基を表す。複数のXは同一又は異なって水素原子又は炭化水素基である。)等である。

[0017] 上記化合物(A)は、酸アミド構造と少なくとも一つの水酸基を有することを特徴とするものである。

[0018] 上記一般式(I)で表される化合物、上記一般式(II)で表される化合物、上記一般式(III)、及び、上記一般式(IV)で表される化合物において、 X^1-R^1- 、 X^2-R^2- 又は X^3-R^3- は、例えば、下記の構造であってよい。

X^1-R^1- : $H-$ 、 $HO-$ 、 $HO-CH_2-$ 、 $HO-CH_2CH_2-$ 、 $HO-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HO-CH(CH_3)CH_2-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH(CH_3)-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH(CH_3)CH_2-$ 等

X^2-R^2- : $HO-CH_2-$ 、 $HO-CH_2CH_2-$ 、 $HO-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HO-CH(CH_3)CH_2-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH(CH_3)-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH(CH_3)CH_2-$ 等

X^3-R^3- : $H-$ 、 $HO-$ 、 $HO-CH_2-$ 、 $HO-CH_2CH_2-$ 、 $HO-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HO-CH(CH_3)CH_2-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH(CH_3)-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH(CH_3)CH_2-$ 等

- [0019] このような化合物(A)としては、例えば、エチレンカーボネートと1級又は2級の有機アミンとの反応物、プロピレンカーボネートと1級又は2級の有機アミンとの反応物、 γ -ブチロラクトンと1級又は2級の有機アミンとの反応物、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンと1級又は2級の有機アミンとの反応物、及び、1価又は2価のカルボン酸と1級又は2級の有機アミンとの脱水縮合物等を挙げることができる。
- [0020] 本発明において、1級又は2級の有機アミンとしては、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン(MEA)、イソプロパノールアミン、ジグリコールアミン(DGA)等の1級アルカノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N,N-ジエタノールアミン等の2級アルカノールアミンなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用することができる。
- [0021] また、1価のカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸などが挙げられる。2価のカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用することができる。
- [0022] エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、又は、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンとこれら1級又は2級の有機アミンとの反応条件は、一般的には、24〜100℃、30分〜1時間、であってよい。反応の進行は、出発物質の消費、反応熱の発生等により知ることができる。
- [0023] プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、又は、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンとこれら1級又は2級の有機アミンとの反応においては、アミンがカルボニル炭素に求核攻撃をすることによりエーテル結合が切断され、-N-C-結合を形成しうる。
- [0024] 1価又は2価のカルボン酸と1級又は2級の有機アミンとの脱水縮合反応条件は、150〜200℃、10時間、モル比2:1〜1:4であってよい。必要に応じて塩化チオニル等を使用してもよい。2価のカルボン酸の2つのカルボキシル基が脱水縮合反応してもよく、カルボキシル基が1つだけ脱水縮合反応していてもよい。
- [0025] 本発明において、上記化合物(A)は、具体的には、例えば、ビス(2-ヒドロキシエチル)カルバメート、ビス(2-ヒドロキシプロピル)カルバメート、N-(2-ヒドロキシエチル)-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミド、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)オキサミ

ド、N, N' -ビス(2-ヒドロキシエチル)マロンアミド、(2-ヒドロキシエチル)アセトアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-エチル-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミド及びN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミドからなる群から選択される少なくとも1種であってよい。

[0026] 本発明の組成物において、上記化合物(A)は、予め製造したものを使用してもよく、又は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、又は、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンとこれら1級又は2級の有機アミンとを配合して剥離用組成物としてもよい。配合比は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、又は、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンと上記1級又は2級の有機アミンとが、例えば、1-3/3-1程度のモル比であってよいが、1級又は2級の有機アミンが等モル比以上に配合されることが好ましい。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及び1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンは、上述の1級又は2級の有機アミンと室温でも容易に化合物(A)を生成しうるので、これらを配合した組成物は、一般には室温においても化合物(A)を含有する。この場合、化合物(A)と未反応の上記原料化合物とが含有されていてもよい。

[0027] 本発明において、上記化合物(A)としては、上記一般式(I)-(IV)において、少なくとも X^1 及び X^2 がOH基であるものが、水洗時のレジスト再付着防止効果の観点から、好ましく、さらに、 X^3 もOH基であるものが、より好ましい。

[0028] 本発明の組成物においては、さらに、必要に応じて、有機アミン(B)、水溶性有機溶剤(C)及び水(D)、又は、これらの1種又は2種の組み合わせを使用することもできる。

[0029] 上記有機アミン(B)としては、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン(MEA)、イソプロパノールアミン、ジグリコールアミン(DGA)等の1級アルカノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N, N-ジエタノールアミン等の2級アルカノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-メチル-N, N-ジエタノールアミン

、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキシルアミン等の3級アルカノールアミン、テトラメチルアンモニウム水酸化物、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム水酸化物等の4級アンモニウム化合物などを挙げることができる。これらの中で、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、およびジグリコールアミン等の1級アルカノールアミンが好適に用いられる。これらは1種又は2種以上を併用することができる。上記有機アミン(B)は、化合物(A)の原料有機アミンと同一であってもよく、異なってもよい。上記有機アミン(B)は、上述のようにエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、又は、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンと上述の1級又は2級の有機アミンとを配合して剥離用組成物とする場合に、1級又は2級の有機アミンを等モル比以上に配合することにより供給してもよい。

[0030] 本発明の組成物において、化合物(A)の含有量は、本発明の組成物中、5〜100重量%であることが好ましく、より好ましくは10〜70重量%である。化合物(A)の含有量が5重量%未満の場合は、剥離工程後に水によるリンスを行った際、不溶物の析出を防止する効果が低下するおそれがある。

[0031] 上記有機アミン(B)は、本発明の組成物中に1〜95重量%含まれることが好ましい。より好ましくは5〜90重量%である。有機アミン類の含有量が1重量%未満の場合はレジスト残渣除去性が低下する傾向にある。他方、95重量%を超える場合は、剥離工程後に水によるリンスを行った際不溶物の析出を防止する効果が低下するおそれがある。

[0032] 本発明の組成物に含有されてもよい水溶性有機溶媒(C)としては、例えば、次の化合物が用いられ得る:ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(BDG)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBR)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレングリコール、プロピレングリコールなど。これらは1種又は2種以上を併用することができる。なお、上述のように化合物(A)を組成物中で反応物として調製する場合においては、未反応のエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネ

ート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBR)として含有されていてもよい。

[0033] 上記水溶性有機溶媒(C)は、本発明の組成物中に5〜95重量%含まれることが好ましい。より好ましくは10〜90重量%である。水溶性有機溶媒類の含有量が5重量%未満の場合はレジスト残渣除去性が低下する傾向にある。他方、95重量%を超える場合は、剥離工程後に水によるリンスを行った際不溶物の析出を防止する効果が低下するおそれがある。なお、上述のように化合物(A)を組成物中で反応物として調製する場合においては、未反応のエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBR)等の含有量との合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0034] 水(D)は本発明の組成物中に5〜95重量%の割合で含有されることが好ましく、より好ましくは5〜60重量%であり、さらに好ましくは5〜40重量%である。水の含有量が5重量%未満の場合はレジスト残渣に対する除去性が得られにくくなる傾向にある。他方、95重量%を超える場合は、剥離工程後に水によるリンスを行った際、不溶物の析出を防止する効果が低下するおそれがある。

[0035] また、本発明の組成物には、アルミニウム、銅などの金属に対する防食剤が、0.1〜10重量%含有されても良い。上記防食剤としては、例えば、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2-メルカプトイミダゾール、D-ソルビトール、安息香酸、マルトール、コウジ酸などを挙げることができる。

[0036] 本発明の組成物の製造は、(1)全成分を一度に混合する方法、(2)予め化合物(A)を調製しておき、他の成分と混合する方法、(3)予めエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及び1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンと上記1級又は2級の有機アミンとを混合しておき、他の成分と混合する方法、等であつてよく、上記(2)又は(3)の方法が好ましい。

[0037] 次に、半導体基板または液晶用ガラス基板を用いて半導体素子を作製する場合を例に挙げ、本発明のフォトレジスト剥離用組成物の使用方法を説明する。典型的には、フォトレジスト剥離用組成物を用意する工程(1)、及び、剥離すべきフォトレジストを有する被処理物を上記フォトレジスト剥離用組成物に浸漬する工程(2)、必要に応

じて、上記工程(2)の後、さらに、上記被処理物を水でリンスする工程を含む。具体的には以下のとおりである。例えば、基材上にCVD、スパッタリング等によりAl合金等の金属膜や SiO_2 等の絶縁膜を形成する。次いで、その上にフォトレジストを成膜しフォトマスクを載置して露光し、現像などの処理を行い、パターン形成を行なう。パターン形成されたフォトレジストをエッチングマスクとして Cl_2 または CF_4 等を主成分とするガスで金属薄膜をドライエッチングする。その後、アッシングによりレジストを灰化する。灰化した際に残留するレジスト残渣を、本発明のフォトレジスト剥離用組成物を用いて剥離・除去する。具体的には、灰化後の基板を被処理物として、予め用意された本発明のフォトレジスト剥離用組成物に浸漬することにより、フォトレジスト残渣が溶解もしくは剥離し、除去される。浸漬温度は通常 $24\sim 80^\circ\text{C}$ 、浸漬時間は30秒～30分である。このようにして、表面に配線等が形成された半導体素子が製造される。

[0038] また、他の方法としては、パターン形成されたフォトレジストをエッチングマスクとして硝酸第2セリウムアンモンを主成分とするエッチング液で金属薄膜をウエットエッチングしてもよい。その後、基板を、本発明のフォトレジスト剥離用組成物に浸漬することにより、フォトレジスト残渣が溶解もしくは剥離し、除去される。

[0039] 本発明のフォトレジスト剥離用組成物を用いると、フォトレジスト残渣は、容易に基板表面から剥離し、かつ形成されたAl合金等の金属膜を腐食することがない。このような組成物を用いると精度の高いパターン化基板が形成される。なお、本発明のフォトレジストの剥離方法を用いてフォトレジストの剥離を行う場合、通常、適宜行われているように、剥離液を加温したり、シャワーやスプレーや超音波を併用することにより、さらに剥離力を向上させることができる場合があり、本発明においては必要に応じこのような方法を採用してもよい。

[0040] 本発明のフォトレジスト剥離用組成物は、剥離処理後、水でリンスすることにより容易に除去することができる。従来の剥離液ではこのリンス時にレジストが不溶物として析出し、それらが剥離後の基板に再付着することより基板を汚染していた。本発明のフォトレジスト剥離用組成物ではこのような問題は生じないので、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等を歩留まり良く製造することができる。

[0041] 本発明のフォトレジスト剥離用組成物は、従来公知の何れのフォトレジストに対して

適用した場合においても良好な結果が得られるが、特に良好な結果は、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含有するポジ型レジストに適用した場合に見られる。

[0042] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0043] 1. 剥離性、防食性試験

ガラス基板上にTi、さらにその上にTiN、さらにその上にAlを膜付けした基板を、パターンニングされたレジスト(ポジ型レジスト)をマスクとして Cl_2 と BCl_3 を用いてドライエッチングし、続いて酸素と水を用いてレジスト表層をプラズマアッシングした。その時に生成するアッシングダメージを受けたレジストを剥離対象物とした。表1に示す組成で混合した剥離剤組成物の中に上述の対象物を80℃で1分浸漬した後、24℃の純水シャワーにて1分水洗し、最後に窒素ガスで乾燥させた。走査電子顕微鏡(SEM)にて剥離性(アッシングダメージを受けたレジスト除去性の程度)及びアルミニウムの腐食の程度を観察し、比較を行った。結果を表1に示す。なお、表1の剥離性において、○は「レジストなし」、×は「レジスト残渣が残っている」を示す。また、表1のアルミニウム防食性において○は「腐食なし」、×は「配線が細る又は表面が荒れている」を示す。

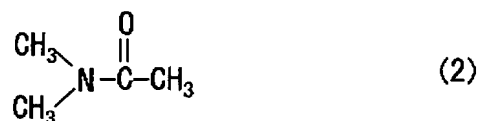
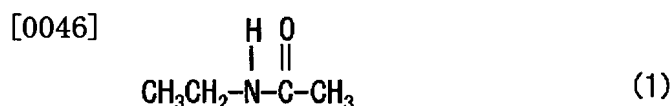
[0044] 2. 再付着性試験

剥離後、直接、水によるリンスを行った場合を想定し、純水リンス時の不溶物付着性の試験を行った。スピナーを用い5インチSiウエハーを0.5%フッ酸水にて24℃30秒処理しSi表面の自然酸化膜を除去した。1000rpm15秒回転で純水シャワーリンスし、続いて5000rpm8秒回転させSiウエハー上の水を振り切った。表1に示す組成で混合した剥離剤組成物にレジスト固形物(ポジ型レジスト)を2重量%溶かした液をSiウエハーに滴下し、100rpm10秒回転、引き続き5000rpm10秒回転させSiウエハー全面にレジスト含有の剥離剤組成物を広げた。最後に1000rpm15秒回転で純水シャワーリンスし、続いて5000rpm8秒回転させSiウエハー上の水を振り切った。そのウエハーをトプコンWM-3(トプコン社製)(レーザー反射光からSiウエハー上のパーティクル数を計測する装置)により0.2μm以上の粒径のパーティクル数を計

測することで、純水シャワーリンス時に析出した不溶物のSiウエハー付着量とした。
結果を表1に示す。

[0045] 以下の表1中の略号は以下のとおり。

モノエタノールアミン(MEA)、イソプロパノールアミン(MIPA)、トリエチレンテトラミン(TETA)、N-メチルエタノールアミン(MAE)、N-エチルエタノールアミン(EAE)、N, N-ジエタノールアミン(DEA)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(BDG)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(GBR)、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノン(DHP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、シュウ酸(OA)、マロン酸(MA)、ジメチルプロピレンウレア(DMPU)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)、下記式(1)の化合物(EAA)、下記式(2)の化合物(DMAA)。



[0047] 以下において、MEAとOAの脱水縮合物及びMEAとMAの脱水縮合物は、いずれも2価のカルボン酸中の全てのカルボキシル基が反応している。また、実施例1〜8、11〜15の反応物はいずれも等モルの反応物である。これらはいずれも等モル比で成分を混合し、自己発熱により昇温した液温が室温に戻るまで約30分放置した液を使用した。

[0048] なお、各反応物をGC-MS分析により同定したところ、以下の反応物が同定された。

MEAとECの反応物=ビス(2-ヒドロキシエチル)カルバメート

MIPAとPCの反応物=ビス(2-ヒドロキシプロピル)カルバメート

MEAとGBRの反応物=N-(2-ヒドロキシエチル)-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミド

MEAとOAの脱水縮合物=N, N' -ビス(2-ヒドロキシエチル)オキサミド

MEAとMAの脱水縮合物=N, N' -ビス(2-ヒドロキシエチル)マロンアミド

MEAと酢酸の脱水縮合物=(2-ヒドロキシエチル)アセトアミド

[0049] 表1

	剥離液組成（重量％）	剥離性	アルミニウム 防食性	パ ー テ ィ ク ル の 個 数
実施例 1	MEA と EC の反応物:MEA =50:50	○	○	35
実施例 2	MEA と EC の反応物:MEA:DMAC =5:65:30	○	○	155
実施例 3	MIPA と PC の反応物:MIPA =30:70	○	○	91
実施例 4	MEA と EC の反応物:BDG =50:50	○	○	42
実施例 5	MEA と EC の反応物 =100	○	○	38
実施例 6	MEA と GBR の反応物:MEA =10:90	○	○	14
実施例 7	MEA と DHP の反応物:MEA =50:50	○	○	38
実施例 8	MEA と GBR の反応物:MEA:NMP:水 =50:5:25:20	○	○	24
実施例 9	MEA と OA の脱水縮合物:MEA =10:90	○	○	63
実施例 10	MEA と MA の脱水縮合物:MEA =10:90	○	○	73
実施例 11	MEA と酢酸の脱水縮合物:MEA =10:90	○	○	71
実施例 12	TETA と GBR の反応物:TETA =80:20	○	○	120
実施例 13	MEA と GBR の反応物:MEA =56:44	○	○	55
実施例 14	MEA と GBR の反応物:MEA =61:39	○	○	347
実施例 15	DEA と GBR の反応物:DEA =67:33	○	○	701
比較例 1	MEA:DMSO =70:30	×	○	2033
比較例 2	EC:BDG =50:50	×	○	23784
比較例 3	MEA =100	×	○	3378
比較例 4	DMPU :MEA =50:50	×	○	1598
比較例 5	DMI :MEA =50:50	×	○	1761
比較例 6	EAA:MEA =10:90	×	○	19933
比較例 7	DMAA:MEA =30:70	×	○	2748

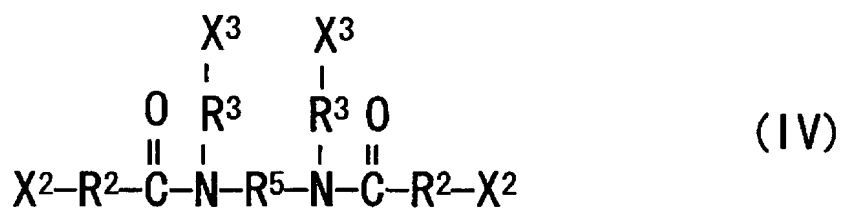
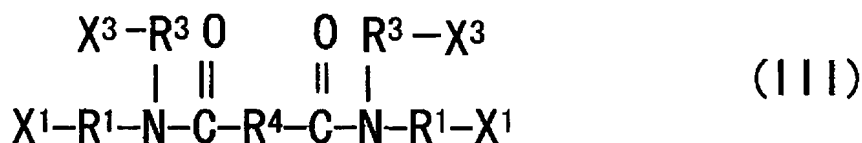
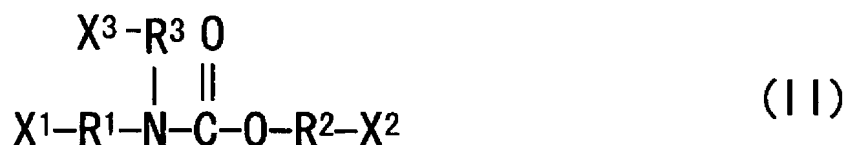
[0050] 化合物(A)を含有する実施例1〜15は、高いレジスト剥離性とアルミニウム防食性とを有し、しかも、高い再付着防止作用を有することが示されるが、化合物(A)をふくまない比較例1〜7は、アッシングダメージを受けたレジストに対する剥離性、及び、再付着防止作用がともに不良であった。このうち、比較例6の化合物は、酸アミド構造を有するが水酸基を有するものではなく、比較例7は酸アミド構造も水酸基持たない化合物であり、対応する組成を持つ実施例6、9〜11と比較すると剥離性及び再付着防止作用が劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明のフォトレジスト剥離用組成物及びフォトレジストの剥離方法は、半導体または液晶用の電子回路等の製造工程などに好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(I)で表される化合物、下記一般式(II)で表される化合物、下記一般式(III)、及び、下記一般式(IV)で表される化合物で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(A)を含有することを特徴とするフォトリソグレイブ剥離用組成物。



(式(I)～(IV)中、それぞれ、 R^1 及び R^3 は、互いに独立して、直接結合又は分枝鎖を有していてもよい炭素数1～5の2価の炭化水素基を、 R^2 は、分枝鎖を有していてもよい炭素数1～5の2価の炭化水素基を、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、互いに独立して、水素原子、OH基又は炭素数1～5のアルキル基を表す。ただし、各式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも一つはOH基である。式(III)及び(IV)中、複数ある R^1 、 R^2 及び R^3 、複

数ある X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。式(III)中、 R^4 は直接結合又は分枝鎖を有していてもよい炭素数1〜5の2価の炭化水素基を表す。式(IV)中、 R^5 は2価の有機基を表す。)

- [2] 前記化合物(A)は、エチレンカーボネートと1級又は2級の有機アミンとの反応物、プロピレンカーボネートと1級又は2級の有機アミンとの反応物、 γ -ブチロラクトンと1級又は2級の有機アミンとの反応物、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノンと1級又は2級の有機アミンとの反応物、及び、1価又は2価のカルボン酸と1級又は2級の有機アミンとの脱水縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項1記載のフォトレジスト剥離用組成物。
- [3] 前記化合物(A)は、ビス(2-ヒドロキシエチル)カルバメート、ビス(2-ヒドロキシプロピル)カルバメート、N-(2-ヒドロキシエチル)-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミド、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)オキサミド、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)マロンアミド及び(2-ヒドロキシエチル)アセトアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-エチル-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミド及びN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-C-(3-ヒドロキシプロピル)アミドからなる群から選択される少なくとも1種である請求項2記載のフォトレジスト剥離用組成物。
- [4] 前記化合物(A)は、少なくとも X^1 及び X^2 が、OH基である請求項1記載のフォトレジスト剥離用組成物。
- [5] さらに、有機アミン(B)を含有する請求項1〜4のいずれかに記載のフォトレジスト剥離用組成物。
- [6] さらに、水溶性有機溶剤(C)を含有する請求項1〜5のいずれかに記載のフォトレジスト剥離用組成物。
- [7] さらに、水(D)を含有する請求項1〜6のいずれかに記載のフォトレジスト剥離用組成物。
- [8] 前記化合物(A)を5〜100重量%含有する請求項1〜7のいずれかに記載のフォトレジスト剥離用組成物。
- [9] 請求項1〜8のいずれかに記載のフォトレジスト剥離用組成物を用意する工程(1)、

及び、剥離すべきフォトレジストを有する被処理物を前記フォトレジスト剥離用組成物に浸漬する工程(2)、を含むことを特徴とするフォトレジストの剥離方法。

- [10] 前記工程(2)の後、さらに、前記被処理物を水でリンスする工程を含む請求項9記載の方法。
- [11] 前記フォトレジストが、ポジ型レジストである請求項9又は10記載の方法。